

18. 10. 96

PCT/NL 96 / 00362

09/043268

KONINKRIJK DER



NEDERLANDEN

Bureau voor de Industriële Eigendom



REC'D 28 OCT 1996

WIPO PCT

Hierbij wordt verklaard, dat in Nederland op 15 september 1995 onder nummer 1001218,
ten name van:

ROERMOND PAPIER B.V.

te Roermond

een aanvraag om octrooi werd ingediend voor:

"Papier en karton omvattende eiwitmateriaal",

en dat de hieraan gehechte stukken overeenstemmen met de oorspronkelijk ingediende stukken.

PRIORITY DOCUMENT

Rijswijk, 23 september 1996.

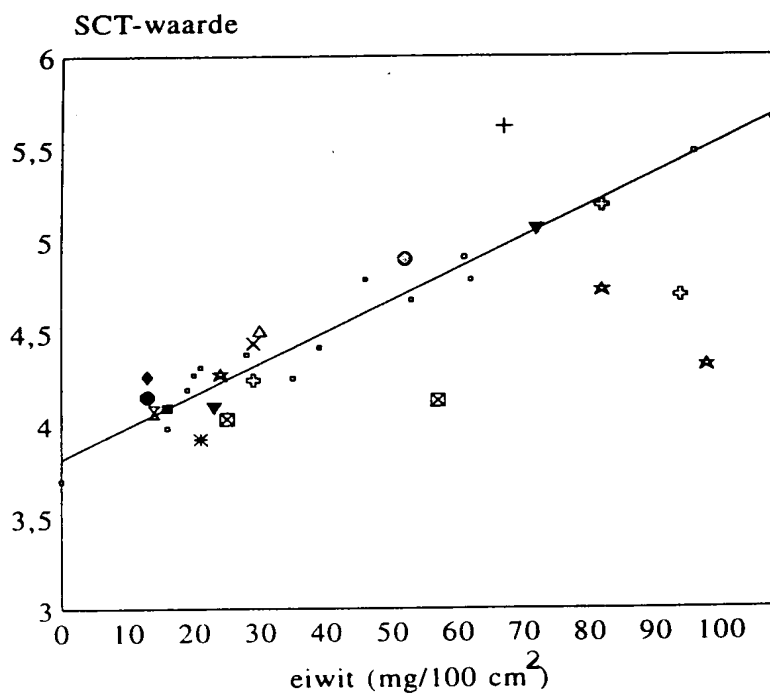
De Directeur van het Bureau voor de Industriële Eigendom,
voor deze,

P.R.T.F. Tupan

885840100

UITTREKSEL

De uitvinding heeft betrekking op papier of karton dat eiwit in de papiervezelmatrix omvat. Daarnaast betreft de uitvinding een werkwijze voor het vervaardigen van papier, waarbij een stap wordt uitgevoerd waardoor eiwitten in de papiervezelmatrix wordt gebracht. Tenslotte omvat de uitvinding de toepassing van eiwitten in de vezelmatrix van papier voor het modificeren van de eigenschappen van het papier.



- oplosbare gluten
- + zeinen
- * haver
- gerst
- × gelatine
- ◆ glutenine
- △ gliadine
- ⊠ bloed
- erwt
- ▼ caseine
- ★ wei
- ⊞ hoog visceuze soja
- ⊞ laag visceuze soja
- keratine

Titel: Papier en karton omvattende eiwitmateriaal

De uitvinding is gelegen op het gebied van de papier- en kartonfabricage. In het bijzonder betreft de uitvinding de toepassing van eiwitten in papier en karton.

Van oudsher worden zetmelen en natuurlijke gommen
5 in grote volumina toegepast in de papier- en
kartonindustrie om de sterkte-eigenschappen, en met name
de droge-sterkte-eigenschappen, van papier te verbeteren.
Meer recent is men eveneens anionogene en kationogene
derivaten van deze zetmelen en gommen gaan gebruiken (zie
10 o.a. EP-A-0 548 960, EP-A-0 545 228, WO-A-94/05855), naast
andere gemodificeerde natuurlijke produkten, zoals
natriumcarboxymethylcellulose, en synthetische in water
oplosbare polymeren, zoals anionogene en kationogene
polyacrylamiden en polyvinylalcohol. (zie o.a. EP-A-0
15 280 043, EP-A-0 478 177). In dit verband kan verder worden
verwezen naar Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical
Technology, Third Edition (1981), John Wiley & Sons,
Volume 16, 803 en verder, in het bijzonder 814-819.

Dergelijke additieven geven voordelen, zowel in
20 economische als in technisch/technologische zin; zij geven
het papier of het karton een toegevoegde waarde. Naast het
verschaffen van een toegevoegde waarde in gebruikelijke
papier- en kartonprocessen maakt in het bijzonder het
toenemende gebruik van zwakkere vezels, steeds vaker
25 hergebruikt oud papier, alsmede een steeds verdere toename
van vulstoffen in plaats van vezels in dit oud papier met
als gevolg een afnemend sterkte-potentieel, en de
afnemende beschikbaarheid van sterke, langvezelige
bestanddelen in de basispulp voor papier de behoefte aan
30 additieven voor het verhogen van de sterkte groot.

Overigens wordt de uitvinding niet beperkt tot
"waste-based" papier. De uitvinding strekt zich uit over
het hele gebied van de papier- en kartonfabricage,
inclusief papier op "virgin fibre" basis.

10 01218.

De additieven die de sterkte van papier vergroten zijn steeds hoogmoleculaire verbindingen met hydroxylgroepen of kationogene of anionogene groepen. Deze verbindingen kunnen op grote schaal interacties aangaan met de cellulosegroepen van papiervezels. Aldus ontstaat een vergroting van het aantal bindingen tussen de papiervezels onderling, wat de vezel-vezel-binding versterkt en daarmee de sterkte-eigenschappen van het eindprodukt verbetert.

Thans is verrassenderwijs gevonden dat eiwitten de sterkte-eigenschappen van papier en karton verbeteren en daarnaast een groot aantal voordelen bezitten, wanneer zij in de papiervezelmatrix aanwezig zijn. Met name geven eiwitten naast verbeterde SCT- ("Shortspan Compression Test") waarden ofwel stijfheid, CMT- ("Concora Medium Test") en berstfactorwaarden, welke waarden een maat zijn voor bepaalde sterkte-eigenschappen van het papier, vooral bij de produktie van golfkarton, optimalisatiemogelijkheden en verbeteringen in andere constructieve papiereigenschappen, zoals stijfheid, in verwerkbaarheidseigenschappen, zoals vouw- en rilbaarheid, en in functionele eigenschappen, zoals doorlatendheid voor gassen en vloeistoffen. Bovendien geeft de toepassing van eiwitten bij de papierfabricage optimalisatiemogelijkheden en verbeteringen op het vlak van de algehele procesvoering, inzetbaarheid van grond- en hulpstoffen, en energiebehoefte. Verder kunnen voornoemde eigenschappen afhankelijk van de vervaardigingsomstandigheden en toepassingsomstandigheden, bijvoorbeeld klimatologische omstandigheden, worden geregeld, zonder dat een en ander ten koste gaat van de herverwerkbaarheid van het papierprodukt en het rendement van het produktieproces.

De vinding die aan de basis van de onderhavige uitvinding ligt is in zoverre verrassend, omdat in conventionele processen waarin zetmelen als sterktemiddel worden toegepast, strengere eisen worden gesteld aan het eiwitgehalte dat in het toegepaste zetmeelprodukt aanwezig mag zijn. In het bijzonder wordt bij de papierfabricage

ingezet natief (tarwe-, mais- of aardappel-) zetmeel aangeleverd met een extra specificatie voor maximaal eiwitgehalte van 0,3-0,5 gew.%, betrokken op de droge stof. Hogere eiwitgehalten worden geacht als

- 5 verontreiniging te werken en afzettingen in het systeem te veroorzaken. Bovendien geeft de aanwezigheid van eiwit in zetmeel in een groot aantal gevallen aanleiding tot problemen met schuimvorming.

- De uitvinding betreft derhalve papier omvattende
10 eiwit in de papiervezelmatrix. Onder de term "papier" wordt mede karton begrepen. Met "eiwit" wordt in deze beschrijving en in de volgende conclusies een polymeer bedoeld dat in hoofdzaak bestaat uit aminozuurresiduen. Deze ruime definitie omvat natuurlijke eiwitten doch ook
15 door technologische ingrepen verkregen eiwitten met aangepaste eigenschappen, bijvoorbeeld verschillende oplosbaarheden of viscositeiten, zoals gedeeltelijk gehydrolyseerde eiwitten of van bepaalde substituenten voorziene eiwitten.

- 20 Overigens is de toepassing van eiwitten als bindmiddel in strijklagen bekend in de papierindustrie (zie bijvoorbeeld EP-A-0 108 649, NL-A-8700330 en NL-A-9201805). Strijklagen worden aangebracht op het oppervlak van het papier om de oppervlakte-eigenschappen van papier
25 te sturen. De hiervoor toegepaste bindmiddelen zijn filmvormende verbindingen die niet-bindende componenten, bijvoorbeeld klei, pigmenten en krijt, in een coatinglaag fixeren. Meer in detail, worden de bindmiddelen met de niet-bindende componenten gemengd en vormt dit mengsel na
30 opbrengen op het papieroppervlak een laag waarin de aanvankelijk niet-bindende componenten gefixeerd zijn.

- Er wordt benadrukt dat eiwitten die als bindmiddel in een coatinglaag of strijklag worden gebruikt in hoofdzaak op de papierlaag worden aangebracht. Penetratie
35 van deze eiwitten in de papiervezelmatrix vindt niet of nauwelijks plaats en enige versterking van vezel-vezelbindingen zal derhalve beperkt zijn. De toepassing van eiwitten in coatinglagen op het papier valt

uitdrukkelijk niet binnen het concept van de onderhavige uitvinding. Coatinglagen geven een onderscheidbare laag, terwijl in de papierprodukten volgens de uitvinding ten minste een belangrijk deel van de eiwitfractie

5 bijvoorbeeld tenminste 20%, liever ten minste 40% van de aangebrachte hoeveelheid eiwit, in de vezelmatrix aanwezig is. Wel kan uiteraard het papierprodukt volgens de uitvinding van een conventionele (oppervlakte-)coating worden voorzien.

10 Het papier volgens de uitvinding omvat bij voorkeur ten minste 0,5 gew.%, liever ten minste 1 gew.%, en gebruikelijk 2-8 gew.% eiwit in de papiervezelmatrix, betrokken op het gewicht van de droge stof. Indien minder dan 0,5 gew.% eiwit wordt toegepast worden de voordelen
15 volgens de onderhavige uitvinding in een te geringe mate verkregen of zijn andere conventionele hulpstoffen vereist om de gewenste papiereigenschappen te verkrijgen. Indien meer dan 8 gew.% eiwit wordt toegepast, wordt weliswaar papier met een zeer hoge toegevoegde waarde verkregen doch
20 is het proces vanuit bedrijfseconomisch oogpunt vaak minder aantrekkelijk.

Overigens wordt het liefst 2-4 gew.% eiwit in de papiervezelmatrix gebracht aangezien dit de voordelen van de uitvinding combineert met een gunstige produktieprijs.
25 Aangezien de structuur van eiwitmoleculen aanzienlijk afwijkt van de papiervezels, zeker in vergelijking met de bekende sterktemiddelen die qua structuur lijken op papiervezels, is het verrassend dat de voordelige eigenschappen van het papier volgens de uitvinding reeds
30 wordt verkregen bij deze relatief lage eiwitgehalten.

Voor het verkrijgen van de voordelen van de onderhavige uitvinding is het essentieel dat eiwitmoleculen in het papierblad aanwezig zijn. De optimalisatie van de vezel-vezel-binding van het papier,
35 waardoor - waarschijnlijk - de verkregen voordelen kunnen worden verklaard, kan immers alleen dan plaats hebben, wanneer voldoende eiwitmateriaal op, in en tussen de vezels aanwezig is. Aldus vormen de papiervezelmasa en de

eiwitfractie een geheel; er kunnen geen scherp begrensde eiwitmassa's en papiervezelmassa's worden onderscheiden.

Een belangrijk voordeel van de toepassing van eiwit ten opzichte van zetmeel is de uitgebreide mogelijkheid de eigenschappen van het papier te sturen afhankelijk van de wens van de afnemer. Met name is de stuurbaarheid van de eigenschappen aanzienlijk flexibeler en uitgebreider dan de stuurbaarheid die met zetmeel kan worden bereikt.

Aangetoond is dat door het inbrengen van eiwitmoleculen in de papiervezelmassa de volgende eigenschappen positief kunnen worden gemodificeerd en beheersbaar kunnen worden beïnvloed. Naast de verschillende sterkte-eigenschappen, zoals deze worden uitgedrukt in onder andere de berstdruk, treksterkte, scheursterkte, en ply-bond-waarde, en de stijfheidseigenschappen, zoals deze worden uitgedrukt in onder andere de stuikwaarde (SCT-waarde), de CMT-waarde en de RCT- ("Ring Crush Test") waarde, kunnen ook de flexibiliteitseigenschappen zoals de rek en buigbaarheid worden gereguleerd. Bovendien kan door de mate van belading en/of het type eiwit de doorlaatbaarheid van het papier voor bijvoorbeeld vocht, damp of gassen worden gereduceerd.

Deze papiereigenschappen zijn niet alleen van belang bij verpakkingspapieren op basis van gerecirculeerd materiaal doch ook voor massief karton en diverse papiersoorten op basis van "virgin fibre".

De van voordeel zijnde effecten van het toepassen van eiwit in de bulk van het papier zijn afhankelijk, soms zelfs in sterke mate, van de aard van het ingebrachte eiwit en/of de plaats of wijze van opbrengen. Door uit te gaan van enerzijds verschillende typen eiwitmateriaal of mengsels daarvan of anderzijds door speciale applicatietechnieken toe te passen alsmede door een combinatie van beide mogelijkheden kan papier met de gewenste eigenschappen worden vervaardigd. Na kennisnemen van de beschrijving van de onderhavige uitvinding zal het in het bereik van de deskundige liggen het

10 0 1 2 1 8 .

papierfabricageproces, inclusief de toe te passen grond- en hulpstoffen, afhankelijk van de wensen van de afnemer/gebruiker en de omstandigheden aan te passen.

De specifieke voordelen van het toepassen van eiwit

5 in papier worden onder andere bepaald door een of meer van de volgende karakteristieken van het eiwit: de mate van water-oplosbaarheid, (intrinsieke) viscositeit van de oplossing/dispersie, molecuulgewicht en structurele eigenschappen (hydrofobiciteit, polariteit, zuurgraad) van

10 de toe te passen eiwitten. Zo dringen in water oplosbare eiwitten, zoals in water oplosbaar gemaakte tarwegluten, meer in de vezelmasa en zullen derhalve grotere effecten op de sterkte van het papier bezitten, terwijl niet-oplosbare, moeilijk oplosbare of slechts gedeeltelijk

15 oplosbare eiwitten, zoals natieve tarwegluten of soja-eiwit, meer aan het oppervlak van de vezels zullen hechten en van invloed zullen zijn op de porositeit en permeabiliteit van het papier. Laag-visceuze soja zal meer in het papier penetreren en daarom bepaalde

20 papiereigenschappen relatief sterker beïnvloeden dan hoog-visceuze soja. Hoog-visceuze soja concentreert zich meer in de bovenlaag en heeft daarom een minder geprononceerd, althans een ander, effect op intrinsieke papiereigenschappen.

25 In principe kunnen alle beschikbare eiwitten in papier worden toegepast. Zo is door de uitvinders proefondervindelijk vastgesteld dat de gewenste sterkte-eigenschappen worden verkregen bij gebruik van commercieel op ruime schaal verkrijgbare plantaardige eiwitten zoals

30 tarwegluten, gemodificeerde tarwegluten, havereiwit, gersteiwit, zeïnen, soja-eiwit, en erwteneiwit, en dierlijke eiwitten zoals caseïne, wei-eiwit, keratine, bloedeiwit en gelatine. In feite zullen derhalve de verkrijgbaarheid en commerciële aspecten voor een

35 belangrijk deel bepalen van welk eiwit gebruik zal worden gemaakt.

In conventionele papierfabricageprocessen bestaat de eerste bewerking uit het zogenaamde pulpen - het

bereiden van pulp door het suspenderen van vezelmaterialen in al dan niet gerecirculeerd papier. In een grote kuip wordt onder toepassing van mechanische energie, gewoonlijk door roeren, en verwarmen, gebruikelijk met stoom of warm water, vezelmateriaal toegevoegd aan water. Door de mechanische en fysische bewerking wordt het vezelmateriaal opgelost ofwel zo gedispergeerd, dat een vloeibare pap, de pulp, ontstaat. Vervolgens wordt de pulp onderworpen aan een aantal bewerkingen. Zo wordt de pulp gereinigd, waarbij de pulp wordt ontdaan van onbruikbaar, niet-vezelig materiaal. Bovendien wordt eventueel een vezelbehandeling, zoals malen, uitgevoerd. Tot slot wordt de pulp in een bepaalde concentratie aangeboden aan de papiermachine die uit de pulp papier vervaardigt.

Volgens de uitvinding wordt tijdens de werkwijze voor het vervaardigen van papier een stap uitgevoerd waardoor eiwitten in de papiergevezelmatrix worden gebracht.

Tijdens de procesgang van pulpkuip naar papiermachine kunnen hulpstoffen, waaronder het volgens de onderhavige uitvinding toegepaste eiwit, worden toegevoegd. Bovendien kan het eiwitmateriaal na de bladformatie daarop worden aangebracht en - door bepaalde bewerkingen uit te voeren - vervolgens in de vezelmatrix worden gebracht.

Meer in detail kunnen eiwitten die in water onoplosbaar zijn tijdens de natte fase in de vezelpulp worden gebracht. De uitvinding betreft dan ook een werkwijze, waarbij in water onoplosbare of moeilijk oplosbare eiwitten in de papierpulp worden toegevoegd.

Tijdens de papierbladvorming kunnen bovendien eiwitten in de papierlaag of tussen eventueel verschillende papierlagen worden gebracht, bijvoorbeeld door sproeien of schuimen. Ook kan het eiwitmateriaal middels een diepte- of persbehandeling c.q. impregnering van het reeds gevormde papier, bijvoorbeeld en bij voorkeur door middel van een lijmpersbehandeling, in de vezelmasa worden gebracht. Tenslotte wordt op de mogelijkheid gewezen waarbij met versproeiing of andere

bekende applicatietechnieken eiwitmateriaal op de droge papierbaan wordt aangebracht.

Volgens een bijzondere uitvoeringsvorm van de werkwijze volgens de uitvinding wordt tussen twee
5 papierlagen een laag eiwit gebracht. De eiwitlaag wordt bijvoorbeeld door sproeien of schuimen van een eiwitoplossing of -suspensie tussen een eerste en tweede papierlaag gebracht in de natte fase van het papierproces, waarna beide papierlagen op elkaar worden geperst.

10 In een andere uitvoeringsvorm van de werkwijze volgens de uitvinding worden eiwitten door middel van een lijmpersbehandeling in het papier geperst. Tijdens de lijmpersbehandeling - een behandeling die algemeen in de papierindustrie wordt toegepast en derhalve bekend is aan
15 de deskundige - wordt een oplossing met daarin het toe te passen eiwit, door middel van walsen in het papier geperst. De lijmpersbehandeling kan zowel enkelzijdig aan de boven- of onderzijde van de papierbaan als dubbelzijdig worden uitgevoerd.

20 Overigens kunnen de verschillende applicatietechnieken ook worden gecombineerd, zodat bijvoorbeeld papier wordt verkregen, waarbij in de pulpnatieve tarwegluten zijn ingebracht, en dat is onderworpen aan een lijmpersbehandeling met laagvisceuze soja-
25 eiwitten. Het concentratiebereik van de toe te passen eiwitsuspensies en -oplossingen is erg breed. Afhankelijk van het nagestreefde effect zal in de regel worden uitgegaan van preparaten die 1-40 gew.% eiwit bevatten.

Met name voor toepassing in de lijmpers hebben
30 hogere eiwitconcentraties voordelen wat betreft de verminderde droogenergie die hierdoor nodig is. Eiwitten kunnen een lage viscositeit combineren met hoge verwerkingsconcentraties. Dit in tegenstelling tot zetmeel waarbij een concentratieverhoging een noodzaak tot
35 viscositeitsverlaging betekent.

In voorkeursuitvoeringsvormen worden de papiervezels in innig contact met de eiwitmoleculen

gebracht door ofwel massa-dosering aan de pulp, ofwel sproeien, ofwel lijmpersbehandelen.

Bij de voornoemde technieken is het steeds van belang dat ten minste een deel van de eiwitten in innig
5 contact met de vezels in de papiervezelmatrix wordt gebracht.

De uitvinding betreft de toepassing van eiwitten in de vezelmatrix van papier voor het verbeteren van en het richting geven aan papiereigenschappen, zoals sterkte,
10 stijfheid, permeabiliteit, oppervlakte-eigenschappen en elasticiteit.

In een bijzondere uitvoeringsvorm betreft de uitvinding de toepassing van eiwitten in de vezelmatrix van papier voor het verbeteren of aanpassen van de
15 sterkte-eigenschappen van het papier.

Het zal duidelijk zijn dat bij het toevoegen van eiwit, eventueel in vaste vorm, in de vloeibare pulp de meest homogene en uniforme verdeling kan worden verkregen. Bij het inpersen van het eiwitmateriaal, bijvoorbeeld bij
20 de lijmpersbehandeling, zal een meer lokaal effect worden verkregen. Bovendien zal bij het toepassen van een lijmpers een deel van het opgebrachte eiwit op het papieroppervlak achterblijven en daardoor meerdere eigenschappen dan waarvoor het eiwit primair wordt
25 ingezet, beïnvloeden.

Uit proeven is gebleken dat bij het opbrengen van in water oplosbare eiwitten met de lijmpersmethode de sterkte, onder andere de berststerkte en de stijfheid (onder andere CMT- en SCT-waarde) van het papier toenemen.

30 Niet in water oplosbare eiwitten vergroten de berststerkte eveneens, zij het dat dit effect minder sterk is dan bij het toepassen van de in water oplosbare eiwitten. Deze niet in water oplosbare eiwitten hebben echter niet of nauwelijks een effect op de stijfheid,
35 zoals de SCT waarde, wanneer zij worden aangebracht middels een lijmpersbehandeling. Wel wordt de porositeit van het papier gereduceerd. Een en ander is te verklaren uit het feit dat deze niet oplosbare eiwitten gewoonlijk

een hoger molecuulgewicht bezitten en/of meer hydrofoob zijn en bij het persen niet zo diep in de papiervezelmatrix doordringen.

5 Wanneer een niet in water oplosbaar eiwit zoals tarwegluten tussen twee pulplagen wordt aangebracht neemt de SCT waarde van het papier wel toe, omdat dan wel een meer homogene verdeling van het eiwit door de papiervezelmatrix plaatsvindt.

10 Een ander specifiek voordeel van het toepassen van eiwit boven conventionele sterktemiddelen zoals zetmeel, gommen en synthetische polymeren is dat de papiereigenschappen, en met name de stijfheid, bij hogere relatieve vochtigheden relatief meer behouden blijven.

15 Daarnaast kunnen eiwitten in tegenstelling tot het conventioneel toegepaste zetmeel dankzij de instelbare lagere viscositeiten in hogere drogestofgehaltes in het papier worden verwerkt in zowel de eenzijdige als tweezijdige lijmpers, waardoor lagere energieverbruiken mogelijk zijn in het navolgende droogproces en hogere
20 produkties per papiermachine kunnen worden verkregen.

Door het toepassen van onoplosbare eiwitten kan een hogere verdichting (lagere porositeit of grotere geslotenheid) in papier worden bereikt dan mogelijk is onder toepassing van zetmeel.

25 Tenslotte kunnen door combinaties van verschillende soorten eiwitten specifieke eigenschappen van het papier optimaal worden gestuurd. Bij zetmelen is deze combinatiemogelijkheid duidelijk minder uitgebreid.

30 In een voorkeursuitvoeringsvorm worden de eiwitten in combinatie met zetmeel ingezet. Aldus wordt mogelijk gemaakt dat bijvoorbeeld tarwebloem kan worden toegepast in de papierindustrie. Het industrieel scheiden van tarwebloem in gluten en zetmeel, en het weer mengen van deze grondstoffen voor de papierindustrie is dan
35 overbodig. Bovendien kunnen specifieke voordelen van zetmeel en eiwit op deze manier worden gecombineerd.

Thans zal de uitvinding nader worden toegelicht aan de hand van de volgende voorbeelden. Uit deze voorbeelden

zal duidelijk blijken dat een groot aantal
 papiereigenschappen kan worden gestuurd door ofwel
 verschillende eiwitpreparaten ofwel verschillende
 applicatietechnieken, eventueel in combinatie, toe te
 5 passen. Een deskundige kan op grond van deze gegevens
 eenvoudig proefondervindelijk bepalen hoe de kwaliteit van
 het te vervaardigen papier naar de wensen van de consument
 kan worden aangepast.

10 Voorbeeld 1

Voor het bepalen van het effect van onoplosbaar en
 oplosbaar gluteneiwit afhankelijk van de plaats waar het
 eiwit werd aangebracht, werden een eiwitsuspensie
 bestaande uit 10 g tarwegluten (Latenstein, samenstelling
 15 op basis van het drooggewicht van tarwegluten: 80% eiwit,
 5-10% vet, 10-15% koolwaterstof in 100 ml water en een
 eiwitoplossing bestaande uit 10 g oplosbare gluten (SWP;
 Amylum) in 100 ml water in papier (gerecycled papier; D-
 liner; Roermond Papier) gebracht, zodat na droging van het
 20 papier ongeveer 40 mg eiwit per 100 cm² papier aanwezig
 is.

Eiwit werd zowel op het oppervlak van papier
 gebracht als tussen twee vellen papier en vervolgens in de
 papiergezelmassa geperst. Als lijmpers is gebruik gemaakt
 25 van een KCC 303 Control Coater (Büchel van der Korput
 B.V.)

Voor de aanbrengbehandeling en de daaropvolgende
 impregneerstap werd gebruik gemaakt van een minilijmpers
 met een walsdruk van 200.000 N/m².

30 Om eiwit tussen de papierlagen te brengen werd de
 eiwitoplossing of -dispersie op een papiervel gespreid,
 waarna een tweede vel op het besproeide vel werd gedrukt
 (persdruk 2777 N/m²).

Vervolgens werden de SCT-waarde, de berstfactor, de
 35 CMT-waarde, de porositeit en de IBS-waarde op bekende
 wijzen bepaald, een en ander volgens de genormeerde
 voorschriften, volgens ISO, DIN, NEN, SCAN of Tappi.

10 0 1 2 1 8 .

De SCT-waarde is de maximale compressiekracht per breedte-eenheid die een teststrook onder gedefinieerde omstandigheden kan ondergaan tot deze strook stuikt. De SCT-bepaling wordt gewoonlijk loodrecht op de looprichting van het papier uitgevoerd. De SCT-waarde wordt uitgedrukt in kN/m.

De berstfactor wordt uit een berstdrukmeting bepaald. De berstdruk is de druk die op een stuk papier wordt uitgeoefend op het moment dat het papier barst. De berstfactor (uitgedrukt in kPa) is gelijk aan de berstdruk vermenigvuldigd met 100 per basisgewicht (g/m^2).

Onder de CMT-waarde van papier wordt de weerstand verstaan tegen samendrukken van 10 in het papier aangebrachte golven onder gedefinieerde omstandigheden. De CMT-waarde wordt uitgedrukt in N. Na het maken van de golven bij 170°C op een gewoonlijk in de looprichting gesneden papierstrook wordt deze te meten imitatiegolfkarton een bepaalde tijd geconditioneerd bij een relatieve luchtvochtigheid van 50% en een temperatuur van 23°C , voordat de meting wordt uitgevoerd.

De porositeit is het volume lucht dat tengevolge van een drukverschil aan weerszijden van een papiervel in een bepaald tijdsverloop door een bepaald papieroppervlak stroomt. De porositeit wordt uitgedrukt in ml/min .

De gegevens van de vergelijkende proef staan in Tabel 1 vermeld.

Tabel 1

Effect van gluten en oplosbare gluten op de
papiereigenschappen

5

| eigenschap | veranderingen in de papiereigenschappen ten opzichte van onbehandeld papier | | | |
|--------------------------|--|-----------|---|----------------|
| | lijmpersmethode | | eiwit tussen twee pulplagen aangebracht | |
| | gluten | oplosbare | gluten | oplos- bare |
| | | gluten | | gluten |
| SCT-wa. kN/m) | 0,2 | 0,8 | 1,6 | 0,2 |
| berstfa. kPa) | 10 | 30 | 10 | 33 |
| CMT (N) | 40 | 150 | 10 | 39 |
| porositeit (min) | -160 | -150 | -466 | -101 |
| IBS (N/cm ²) | nb | nb | 11 | 13 |

20

Indien papier behandeld werd met een lijmpers
waarbij eiwit op papier werd aangebracht, leidde met name
de toepassing van oplosbaar gluten tot een verhoging van
de SCT-waarde en de berstfactor. Bij aanbrengen van eiwit
tussen papierlagen blijkt natief gluten de hoogste SCT-
waarde te geven, terwijl het gemodificeerde
glutenpreparaat de hoogste berstfactor gaf.

De CMT-waarde werd voornamelijk verhoogd door
oplosbaar gluten door middel van een lijmpersbehandeling
in het papier te brengen.

De porositeit van papier dat werd behandeld met de
eiwitpreparaten nam in alle gevallen af. Het effect bleek
het meest nadrukkelijk wanneer gluten tussen de
papierlagen werd aangebracht.

De internal bond strength (IBS) werd duidelijk
verhoogd door het aanbrengen van eiwit tussen papierlagen.

10 0 1 2 1 8 .

Voorbeeld 2

In dit voorbeeld wordt getoond dat de mate van penetratie van eiwit in het papier bij aanbrengen met behulp van een lijmpers van invloed is op de eigenschappen die worden verkregen. Voor de effecten wordt verwezen naar tabel 1. De mate van penetratie is afhankelijk van het molecuulgewicht en de oplosbaarheid van het toegepaste eiwit.

Teneinde de plaats en verdeling van het eiwit op en in het papier te bepalen, moet het eiwit worden aangekleurd. Daartoe werd een stukje papier dat aan lijmpersen met oplosbaar gluten is onderworpen in een oplossing van amido black (45 ml methanol, 10 ml ijsazijn, 45 ml demiwater en 100 mg amido black) gelegd. Het geheel werd een uur langzaam geschud. Vervolgens werd het papiermonster in een ontkleuringsvloeistof (90 ml methanol, 2 ml ijsazijn en 8 ml demiwater) gelegd en daarin gedurende 20 uur geschud. Tijdens deze behandeling werd de ontkleuringsvloeistof 5 maal ververst. Van het ontkleurde preparaat werden daarna dunne coupes gesneden die met een lichtmicroscop werden onderzocht.

In figuur 1 is een afbeelding van getoond waarbij de verdeling van het eiwit in het papier blijkt. De penetratie van oplosbaar gluten blijkt vergelijkbaar met die van zetmeel.

Dezelfde procedure is uitgevoerd onder toepassing van natief tarwegluten. De gegevens blijken uit de afbeelding van figuur 2. Het onoplosbare gluten blijkt zich meer te concentreren aan het oppervlak. Een relatief klein deel van de eiwitfractie penetreert.

Voorbeeld 3

In dit voorbeeld werd nagegaan hoeveel eiwit dat is toegevoegd in de pulp of door sproeien tussen twee papierlagen met het proceswater verdwijnt. De hoeveelheid eiwit betrokken op het gewicht van de gedoseerde hoeveelheid, die in het papier terecht komt is de

retentie. Voor de twee afzonderlijke gevallen wordt gesproken van een sproeiretentie en een vezelretentie.

Voor het bepalen van de sproeiretentie werden dubbellaags vellen gemaakt waarbij twee papierlagen op
 5 elkaar werden gedrukt. Hierbij werd zowel natief gluten als oplosbaar gluten tussen de vellen gespreeid. Een en ander als beschreven in voorbeeld 1. Na het drogen werd de hoeveelheid eiwit in het papier bepaald. De sproeiretentie werd verkregen door deze hoeveelheid te delen door de
 10 hoeveelheid eiwit die per gram papier werd aangebracht en deze waarde met 100% te vermenigvuldigen.

De vezelretentie werd bepaald onder toepassing van een zogenaamde Britt Dynamic Drainage Jar, een apparaat dat speciaal voor dit doel is ontworpen. Aan de papierpulp
 15 werd een hoeveelheid natief gluten en een hoeveelheid oplosbaar gluten toegevoegd. Na het vervaardigen en drogen van papier werd het eiwitgehalte van het papier bepaald. Na delen door de hoeveelheid eiwit die per gram vezelmateriaal in de pulp werd ingebracht en
 20 vermenigvuldigen met 100% wordt de vezelretentie verkregen.

De resultaten zijn in de volgende tabel vermeld.

| TABEL 2 Retentie voor gluten en oplosbare gluten | | | |
|--|--------------------|------------------|----|
| 25 | sproeiretentie (%) | pulpretentie (%) | |
| | gluten | 100 | 70 |
| | oplosbare gluten | 25 | 10 |

30 Zowel de vezelretentie als de sproeiretentie van het eiwit bleek afhankelijk van de oplosbaarheid. Een slechte oplosbaarheid van het eiwit, in dit geval natief gluten, gaf een goede retentie. De retentie van gluteneiwit dat tussen twee papiervellen werd gespreeid
 35 bleek zelfs 100% te bedragen.

Voorbeeld 4

In dit voorbeeld wordt de oplosbaarheid van het eiwit aangepast door onoplosbare gluten te deamideren. Hierbij werd een zure 5%-ige eiwitsuspensie gedurende 30 minuten bij 120°C geautoclaveerd bij 1 bar overdruk. Door de zuurgraad te variëren werd de deamideringsgraad gevarieerd.

De toegenomen oplosbaarheid van het eiwit had tot gevolg dat zowel de vezel- als sproeiretentie werd verlaagd, maar dat tegelijk meer eiwit in het papier penetreerde bij de lijmpersbehandeling.

Uit de volgende tabel blijkt dat de papiereigenschappen specifiek kunnen worden gestuurd. Natieve tarwegluten verhoogt alleen de SCT-waarde, terwijl gedeamideerde gluten zowel de SCT-waarde als de berstfactor verhoogt.

TABEL 3 Sproeiretentie, verhoging van de SCT-waarde en de berstfactor ten opzichte van de controle bij het aanbrengen van (gedeamideerd) eiwit tussen papier.

| behandeling | verhoging SCT-waarde (kN/m) | verhoging berstfactor (kPa) | sproeiretentie (%) |
|--------------------------|--------------------------------|--------------------------------|-----------------------|
| natieve gluten | 1,6 | 10 | 100 |
| 5% gedeamideerde gluten | 0,4 | 23 | 82 |
| 10% gedeamideerde gluten | 1,5 | 109 | 75 |
| 15% gedeamideerde gluten | 0,9 | 65 | 64 |
| 20% gedeamideerde gluten | 0,7 | 90 | 60 |

Uit tabel 3 blijkt dat zowel de SCT-waarde als de berstfactor een optimum hebben voor gluten met een deamideringsgraad van 10%. Natieve gluten verhogen de SCT-

waarde; de berstfactor blijft echter ten opzichte van de controle - de nulwaarde van papier dat niet behandeld is of slechts behandeld is met water - nagenoeg gelijk. Verder wordt opgemerkt dat er een duidelijk verband

- 5 bestaat tussen de mate van deamidering en de sproeiretentie. Een hogere deamideringsgraad resulteert in een lagere retentie.

Voorbeeld 5

- 10 In dit voorbeeld wordt een vergelijking gemaakt voor de SCT-waarde van verschillende eiwitten, afhankelijk van de opgebrachte hoeveelheid. De eiwitfracties zijn met de voornoemde lijmpers in het papier gebracht.

- Voor het bereiden van een keratine-oplossing werd
15 gebruik gemaakt van een methode beschreven in US-A-3,642,498. 12 gram keratine werd gesuspenderd in een mengsel van 70 ml 96% ethanol, 20 ml water, 1,4 ml geconcentreerde ammonia en 4,8 ml glycerol. De suspensie werd gedurende 30 minuten op 70°C gehouden. Vervolgens
20 werd het niet opgeloste gedeelte afgecentrifugeerd en werd het supernatant aangebracht op papier.

Zeïnen en gliadines worden opgelost in 96% ethanol en vervolgens aangebracht op papier.

- Alle andere eiwitten worden opgelost/gesuspenderd
25 in water en met de minilijmpers aangebracht op papier. In figuur 3 zijn de SCT-waarden voor verschillende eiwitten in verschillende hoeveelheden uitgezet. In de figuur is te zien dat er een lineair verband bestaat tussen de aangebracht hoeveelheid oplosbare gluten en de SCT-waarde.
30 Hoog visceuze soja leidt in vergelijking met oplosbare gluten tot een significant lagere SCT-waarde. Dit wordt waarschijnlijk veroorzaakt door de hogere viscositeit of het hogere molecuulgewicht van dit sojapreparaat ten opzichte van oplosbare gluten waardoor het eiwit minder in
35 het papier penetreert. Verder is te zien dat papier, behandeld met wei-eiwit, ten opzichte van oplosbare gluten alleen bij hoge eiwithoeveelheden een lagere SCT-waarde heeft. Tenslotte is te zien dat toepassing van zeïnen in

vergelijking met oplosbare gluten resulteert in een hogere SCT-waarde.

Voorbeeld 6

5 Voor papier waarin verschillende eiwitten zijn opgenomen werd steeds de Cobb-waarde bepaald. De Cobb-waarde is de hoeveelheid water die onder standaard omstandigheden per m^2 door het papier wordt geabsorbeerd, waarbij het papier gedurende bepaalde tijd aan één zijde
10 met water in aanraking is gebracht. In dit voorbeeld werd de standaard ISO-methode .. aangepast door de contacttijd van het water met het papier tot 10 seconden te beperken

Zoals uit de volgende tabel kan worden gezien, bleek de Cobb-waarde sterk afhankelijk van het type eiwit
15 dat volgens de uitvinding in het papier is gebracht. Met name wordt de Cobb-waarde beperkt door soja-eiwit, zeïnen en caseïne in het papier te brengen. De controlewaarde is wederom de waarde voor papier dat niet is behandeld of slechts met water is behandeld.

20

TABEL 4 De Cobb-waarde voor verschillende eiwitten.

| controle | gluten | soja eiwit | zeïnen | wei eiwit | caseïne |
|----------|--------|------------|--------|-----------|---------|
| 2,5 | 2,3 | 0,3 | 0,6 | 1,4 | 0,4 |

25 Voorbeeld 7

In dit voorbeeld werd het effect van het toepassen van zowel zetmeel als bloem (ongeveer 10 gew.% gluten en ongeveer 90 gew.% zetmeel) bestudeerd. Daartoe werden suspensies van bloem en natief zetmeel door middel van de
30 lijmpersmethode in papier gebracht.

De oplossingen van de voornoemde macromoleculen werden op een gewenste viscositeit ingesteld door zowel de zetmeel- als de bloemfractie te onderwerpen aan een degradatie met ammoniumpersulfaat. De viscositeit van de
35 zetmeelsuspensie moet voor een storingsvrije lijmpers-applicatie tussen 30 en 80 cP liggen; goede resultaten worden bij de bloemsuspensie reeds verkregen bij een viscositeit van slechts 15 cP.

10 0 1 2 1 8 .

De resultaten staan in de volgende tabel vermeld.

5 **TABEL 5** Verhoging van de SCT-waarde en de berstfactor
ten opzichte van de controle bij het gebruik van bloem of
zetmeel.

| | SCT-waarde (kN/M | berstfactor (kPa) |
|---------------|------------------|-------------------|
| 10 zetmeel | 0,75 | 48 |
| bloem | 0,65 | 42 |

15 Het is gebleken dat de toepassing van bloem
nagenoeg dezelfde verhoging in SCT-waarde en berstfactor
geeft als zetmeel of gemodificeerde gluten. Bovendien kan
een verdere beïnvloeding van de sterkte-eigenschappen
worden verkregen door een bloemsuspensie toe te passen met
een andere viscositeit.

Conclusies

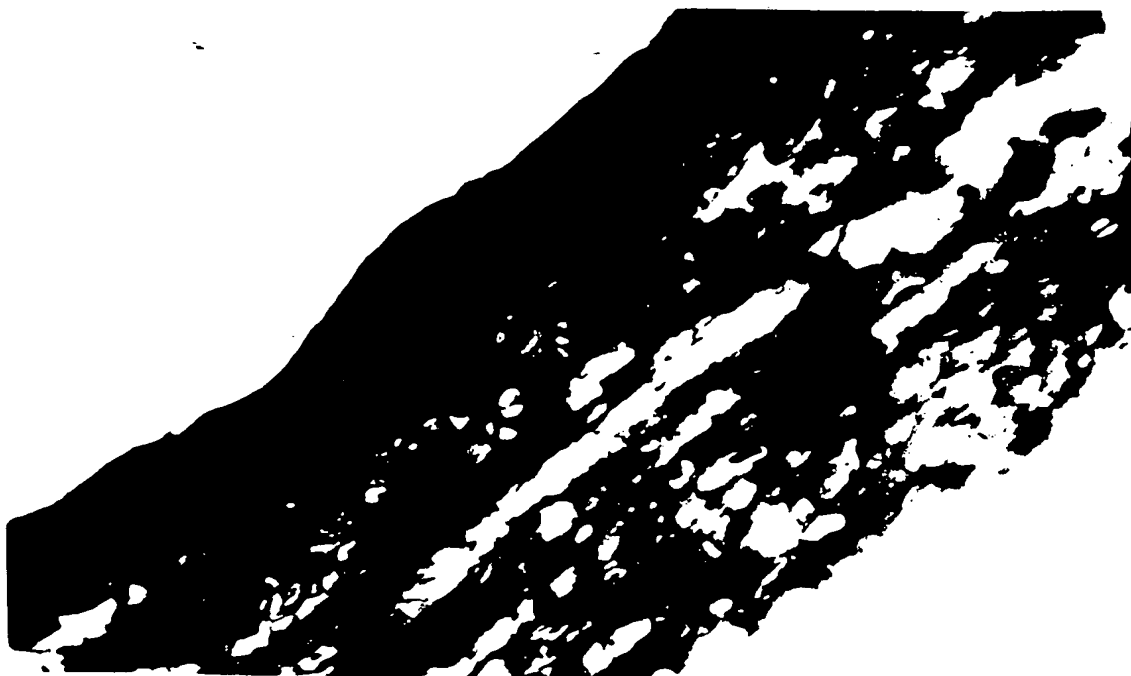
1. Papier of karton omvattende eiwit in de
papiervezelmatrix.
2. Papier of karton volgens conclusie 1, omvattende
0,5-8 gew.% eiwit in de papiervezelmatrix, betrokken op
5 het gewicht van de droge stof.
3. Papier of karton volgens conclusie 1 of 2,
omvattende 2-4 gew.% eiwit in de papiervezelmatrix.
4. Papier of karton volgens een der voorgaande
conclusies dat tevens de zetmeel omvat.
- 10 5. Werkwijze voor het vervaardigen van papier of
karton, omvattende een stap waardoor eiwitten in de
papiervezelmatrix worden gebracht.
6. Werkwijze volgens conclusie 5, waarbij in water
onoplosbare eiwitten in de papierpulp worden toegevoegd.
- 15 7. Werkwijze volgens conclusie 5 of 6, waarbij tussen
twee papierlagen een laag eiwit wordt gebracht.
8. Werkwijze volgens een der conclusies 5, 6 of 7,
waarbij eiwitten door middel van een lijmpersbehandeling
in het papier worden geperst.
- 20 9. Toepassing van eiwitten in de vezelmatrix van
papier of karton voor het verbeteren of aanpassen van de
sterkte-eigenschappen, stijfheidseigenschappen,
permeabiliteit, oppervlakte-eigenschappen en elasticiteit
van het papier.
- 25 10. Toepassing volgens conclusie 9 waarbij het
uitgangs-materiaal "virgin fibre" papier of gerecirculeerd
papier is.

10 01218.

figuur 1

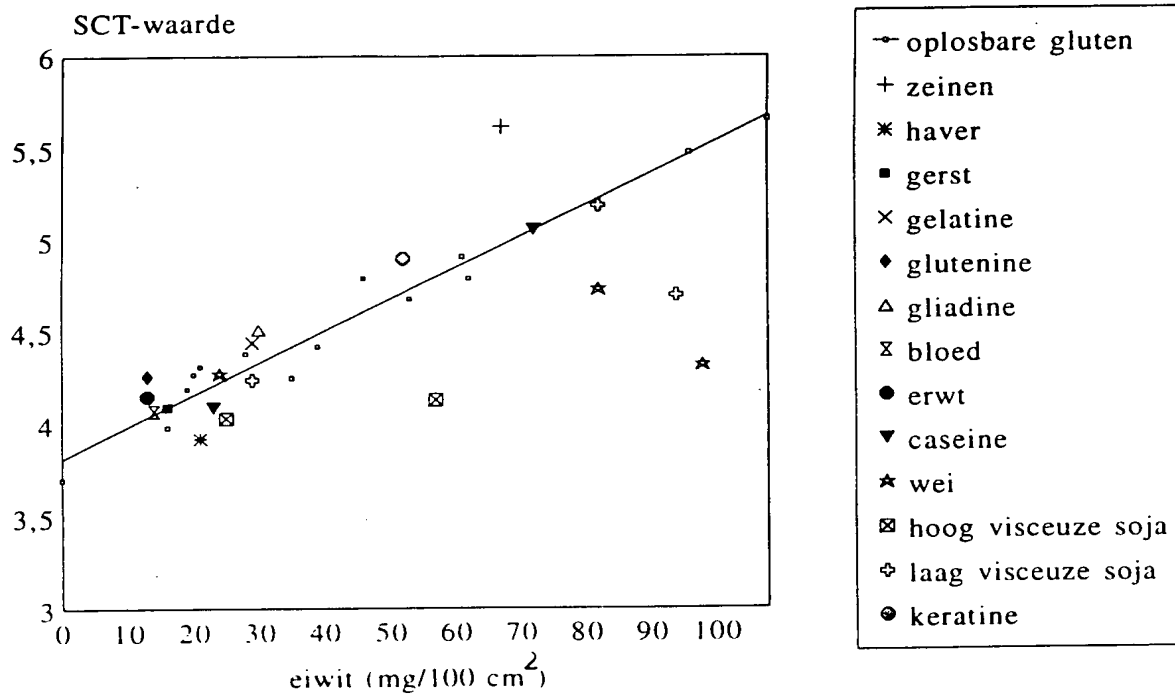


figuur 2



10 01218.

figuur 3



10 01 218 .